

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001510

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-030891
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 2. 2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 2月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2004-030891

Application Number:

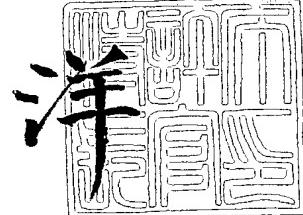
[ST. 10/C] : [JP2004-030891]

出願人 日東電工株式会社
Applicant(s):

2005年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 R8740
【提出日】 平成16年 2月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09J101/12
B32B 27/00

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
【氏名】 高田 勝則

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
【氏名】 山岡 尚志

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
【氏名】 山田 敦

【特許出願人】
【識別番号】 000003964
【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】
【識別番号】 110000040
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 139757
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0107308

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

硬化型樹脂、フィラーおよび溶剤を含む、透明フィルムのコーティング用塗料であって、前記硬化型樹脂が熱硬化型樹脂、前記フィラーが無機フィラー、前記溶剤がシクロヘキサンを含む混合溶剤であり、

前記熱硬化型樹脂の含有量が、前記熱硬化型樹脂および無機フィラーの合計に対して5～20重量%であり、シクロヘキサンの含有量が、前記混合溶剤全体の25～35重量%であることを特徴とするコーティング用塗料。

【請求項 2】

前記熱硬化型樹脂が、シロキサン系樹脂を含む請求項1記載のコーティング用塗料。

【請求項 3】

前記熱硬化型樹脂が、アルコキシシランを含む請求項1または2記載のコーティング用塗料。

【請求項 4】

固体分含有量が、熱硬化型樹脂、無機フィラーおよび溶剤の合計に対して1～2重量%である請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング用塗料。

【請求項 5】

前記無機フィラーが、金属および金属酸化物の少なくとも一方の微粒子である請求項1～4のいずれか一項に記載のコーティング用塗料。

【請求項 6】

偏光板の保護フィルムである透明フィルムのコーティング用塗料である請求項1～5のいずれか一項に記載のコーティング用塗料。

【請求項 7】

前記透明フィルムが、トリアセチルセルロース系フィルムである請求項1～6のいずれか一項に記載のコーティング用塗料。

【請求項 8】

前記透明フィルムが、ケン化処理されていないトリアセチルセルロース系フィルムである請求項7記載のコーティング用塗料。

【請求項 9】

硬化型樹脂、フィラーおよび溶剤を含むコーティング用塗料を透明フィルムの少なくとも一方の表面に塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に含まれる硬化型樹脂を硬化させることによって、前記透明フィルム上にコーティング層を形成する、透明フィルムとコーティング層とを含む光学フィルムの製造方法であって、

前記コーティング用塗料が、請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティング用塗料であり、前記塗工膜に加熱処理を施すことによって前記コーティング層を形成することを特徴とする光学フィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記コーティング層の厚みが、50nm～500nmの範囲である請求項9記載の製造方法。

【請求項 11】

前記透明フィルムが、トリアセチルセルロースフィルムである請求項9または10記載の製造方法。

【請求項 12】

前記透明フィルムが、ケン化処理されていないトリアセチルセルロースフィルムである請求項11記載の製造方法。

【請求項 13】

前記コーティング層の表面に、さらにハードコート層を形成する請求項9～12のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記コーティング層の表面に、さらに、相対的に高い屈折率を示すハードコート層を形成

した後、前記ハードコート層の表面に、相対的に低い屈折率を示すコート層を形成する請求項 9～12 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 15】

コーティング加工された透明フィルムを含む光学フィルムであって、請求項 9～14 に記載の製造方法によって得られる光学フィルム。

【請求項 16】

コーティング層の表面に、相対的に高い屈折率を示すハードコート層を介して、相対的に低い屈折率を示すコート層が積層されている請求項 15 記載の光学フィルム。

【請求項 17】

反射防止用フィルムである請求項 16 記載の光学フィルム。

【請求項 18】

偏光フィルムの保護フィルムである請求項 15～17 のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項 19】

偏光フィルムと保護フィルムとを含み、前記偏光フィルムの少なくとも一方の表面上に前記保護フィルムが配置された偏光板であって、前記保護フィルムが、請求項 15～18 のいずれか一項に記載の光学フィルムである偏光板。

【請求項 20】

請求項 15～18 のいずれか一項に記載の光学フィルムおよび請求項 19 記載の偏光板の少なくとも一方を含む画像表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】透明フィルムのコーティング用塗料、それを用いた反射防止フィルムの製造方法、それを用いた反射防止フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明フィルムのコーティング用塗料、詳しくは、偏光フィルムの保護フィルムとなる透明フィルムに反射防止機能を付与するためのコーティング用塗料、それを用いた反射防止フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶装置、有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示装置、プラズマディスプレイ（P D）に代表される各種画像表示装置、サングラスやゴーグル等の光学系製品には、目的に応じて種々の光学フィルムが使用されている。そして、前記光学系製品の中でも画像表示装置、特に、明るい照明下や野外での使用頻度が高いカーナビゲーション用モニターやビデオカメラ用モニター等は、モニターにおける表面反射による視認性の低下が顕著であるため、通常、光を散乱もしくは拡散させる反射防止フィルムの配置することによって、モニター表面に反射防止処理が施されている。

【0003】

前記反射フィルムは、一般に、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式法や、ダイ、グラビアロール塗工等を用いた湿式法によって、屈折率の異なる材料からなる薄膜を複数積層することによって作成できる。このような構造によって、例えば、可視光領域の反射をできるだけ低減することができる。また、透明フィルム基材の表面にまず、相対的に高い屈折率を示す層を積層し、さらにその上に相対的に低い屈折率を示す層を形成することにより、光の干渉作用による反射光の打ち消し効果を利用して、反射を防止するフィルムも報告されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

前述のような透明フィルム基材としては、従来、安価であり、光学特性や種々の環境下における信頼性等に優れることから、一般に、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリカーボネート、アクリル樹脂等のフィルムが多用されている。しかしながら、前記反射防止フィルムにおいては、これらの透明フィルムと、前述のような反射防止機能を示す層（反射防止層）との密着性が問題となっていた。透明フィルム基材を構成する樹脂と、シロキサン系、アクリル系、エポキシ系等の反射防止層を形成する樹脂とが、元来密着性の悪い組み合わせであったためである。さらに、透明フィルム基材の中でもTACは、吸湿性が大きく、熱膨張率が高いため、温度や湿度の変化の影響によって寸法変化し易いという欠点がある。そのために、積層された反射防止層に強い応力が生じ、前記反射防止層が剥離する等、その耐久性に問題があった。特に、近年、急速に普及が進んでいるカーナビゲーション用ディスプレイの場合、車内の温度や湿度の変化は極めて大きいため、その問題も顕著であった。

【0005】

このような問題を解決する方法として、反射防止層の形成材料として紫外線硬化型樹脂を使用し、これを溶剤MIBK（メチルイソブチルケトン）に溶解させた塗料を調製し、これを透明フィルムに塗工した後、塗工膜に紫外線処理を施して前記樹脂の硬化により、反射防止層を形成する方法が報告されている（例えば、特許文献2参照）を使用した塗料を、これらを溶剤と塗料の溶剤に添加する方法が報告されている。しかしながら、この方法では、UV硬化型樹脂を使用しているため、塗工膜の薄膜化を図ると、酸素に阻害され前記UV硬化型樹脂が硬化不良を起こし、十分な膜硬度を得ることができないという問題がある。以上のような理由から、この方法によっては、反射防止層の膜厚を0.5μm以下に設定することは困難であった。

【特許文献1】特開2002-301783号公報

【特許文献2】特開平11-209717号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

そこで、本発明の目的は、膜厚が薄くても、透明フィルム基材との密着性に優れるコーティング層を形成するための、透明フィルムのコーティング用塗料を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

前記目的を達成するために、本発明のコーティング用塗料は、硬化型樹脂、フィラーおよび溶剤を含む、透明フィルムのコーティング用塗料であって、前記硬化型樹脂が熱硬化型樹脂、前記フィラーが無機フィラー、前記溶剤がシクロヘキサンを含む混合溶剤であり、前記熱硬化型樹脂の含有量が、前記熱硬化型樹脂および無機フィラーの合計に対して5～20重量%であり、シクロヘキサンの含有量が、前記混合溶剤全体の25～35重量%であることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の光学フィルムの製造方法は、硬化型樹脂、フィラーおよび溶剤を含むコーティング用塗料を透明フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して塗工膜を形成し、前記塗工膜に含まれる硬化型樹脂を硬化させることによって、前記透明フィルム上にコーティング層を形成する、透明フィルムとコーティング層とを含む光学フィルムの製造方法であって、前記コーティング用塗料が、前記本発明のコーティング用塗料であり、前記塗工膜に加熱処理を施すことによって前記コーティング層を形成することを特徴とする。

【発明の効果】**【0009】**

本発明者らは、透明フィルム、中でもTACフィルムと反射防止層との密着性を高めるために鋭意研究を重ねた。その結果、塗料の調製に使用する混合溶剤がシクロヘキサンを含み、且つ、前記混合溶媒におけるシクロヘキサン含有量が前述の範囲であれば、TACフィルム等の透明フィルムと反射防止層との密着性を大幅に向上できることを見出し、本発明に想到した。このようにシクロヘキサンを含み、且つ、シクロヘキサン含有量を前述の範囲に設定することにより、密着性の向上を実現できるのは、以下のような理由が考慮される。すなわち、本発明のコーティング用塗料を前記透明フィルムに塗布すると、前記透明フィルムの表面は前記塗料によって部分的に溶解され、溶解した領域には前記コーティング塗料が侵食した状態となっている。そして、このコーティング用塗料が侵食した領域（溶解領域）では、溶解物と塗料とが混合された状態で硬化するため、前記透明フィルムとコーティング用塗料によりコーティング層との密着性が向上するのである。そして、この効果は、コーティング用塗料がシクロヘキサンを前述の範囲で含有することによって奏されるのである。前記混合溶媒におけるシクロヘキサン含有量と、本発明の効果との関係は、本発明者らがはじめて見出したことである。

【0010】

このように、本発明のコーティング用塗料を用いて、前記塗料を透明フィルムに塗工し、形成された塗工膜を硬化してコーティング層を形成すれば、透明フィルムとコーティング層との密着性に優れる本発明の光学フィルムを得ることができる。また、熱硬化型樹脂を使用しているため、紫外線硬化型樹脂における前述のような問題がなく、コーティング層の膜厚が薄くても、例えば、膜厚が0.5μm以下であっても、十分に樹脂を硬化でき、十分な硬度を発揮することができる。また、無機フィラーを含有するため、反射防止能も発揮できる。このような本発明のコーティング用塗料を用いて製造した光学フィルムは、このように十分な硬度を有し、且つ、前記透明フィルムとコーティング層との密着性にも優れるため、例えば、温度差や湿度差の変化が大きい条件下においても、前記両者が剥離することなく、優れた反射特性を発揮することができ、前述のようなカーナビゲーション用ディスプレイをはじめとする各種画像表示装置に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のコーティング用塗料は、前述のように熱硬化型樹脂、無機フィラーおよびシクロヘキサン含有混合溶剤を含み、前記熱硬化型樹脂の含有量が、熱硬化型樹脂および無機フィラーの合計に対して5～20重量%であり、シクロヘキサノンの含有量が、溶剤全体重量の25～35重量%であることを特徴とする。

【0012】

前記溶剤におけるシクロヘキサノンの含有量は、25～35重量%であればよく、好ましくは30～35重量%であり、特に好ましくは32～34重量%の範囲である。シクロヘキサノンの含有量が25重量%未満であると、例えば、TACをはじめとする透明フィルムの溶解が不十分となり、透明フィルムとコーティング層との密着性が不十分になるという問題がある。一方、シクロヘキサノンの含有量が35重量%を超えると、例えば、透明フィルムを溶解しすぎるため、得られる光学フィルムが白化したり、透明フィルムの形成樹脂が溶け出すことによってコーティング層との密着強度が低下するという問題がある。

【0013】

また、シクロヘキサノンは、その沸点が155.7℃と比較的高いため、例えば、前記透明フィルムを部分的に溶解する前に蒸発するおそれがなく、例えば、塗工膜の乾燥条件を適宜設定することによって、コーティング用塗料による透明フィルムの侵食程度を調整することも可能である

【0014】

前記混合溶剤の組成は、前述の範囲でシクロヘキサノンを含有していれば特に制限されないが、シクロヘキサノン以外に、例えば、エタノール、メタノール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶剤；メチルエチルケトン（MEK）、ブロピレンジリコールモノメチルエーテル（PGM）、酢酸n-ブチル、エチレンセロソルブ、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン等の各種溶剤が使用できる。混合溶剤におけるシクロヘキサノン以外の溶剤は、いずれか一種類のみでもよいし、二種類以上を含有してもよい。

【0015】

前記熱硬化型樹脂としては、特に制限されず、従来公知の樹脂が使用できる。なお、熱硬化型樹脂とは、熱による化学反応（硬化反応または架橋反応）によって、分子量の増大とともに網目状の三次元構造をとり不溶不融性となる樹脂を言い、本発明のコーティング用塗料においては、その形成材料（例えば、モノマー、プレポリマー）を示す。前記熱硬化型樹脂は、中でも無機系の熱硬化型樹脂を含むことが好ましく、例えば、シロキサン系樹脂が好ましい。前記無機系樹脂（樹脂の形成材料）としては、例えば、熱硬化によってポリシロキサン構造を形成するアルコキシラン、その部分縮合物や縮合物が好ましい。前記アルコキシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラプロポキシラン、テトライソプロポキシラン、テトラブロキシラン等のテトラアルコキシラン類；メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、メチルトリプロポキシラン、メチルトリブロキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、n-プロピルトリメトキシラン、n-プロピルトリエトキシラン、イソプロピルトリメトキシラン、イソプロピルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、3-ゲリシドキシプロピルトリメトキシラン、3-ゲリシドキシプロピルトリエトキシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシラン等のトリアルコキシラン類；ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジメトキシラン、ジエチルジエトキシラン等、これらの部分縮合物または縮合物があげられ、これらの中でもテトラアルコキシラン類、これらの部分縮合物が好ましく、特に、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、これらの部分縮合物が好ましい。これらの熱硬化型樹脂は、いずれか一種類のみでもよいし、二種類以

上を併用してもよい。

【0016】

本発明のコーティング用塗料における前記熱硬化型樹脂の含有量は、前述のように熱硬化型樹脂および無機フィラーの合計に対して5～20重量%であり、好ましくは10～15重量%である。前記含有量が5重量%未満であると、例えば、隣接する層との密着性が低下する傾向があるという問題があり、一方、20重量%を越えると、密着性については特に問題は生じないが、コーティング層に帯電防止機能を付与させる目的から、前記含有量が20重量%以下であることが好ましい。

【0017】

前記無機フィラーは、特に制限されないが、無機系材料の微粒子であることが好ましい。前記無機系材料としては、例えば、導電性材料が使用でき、導電性の金属や金属酸化物等があげられる。金属の具体例としては、アンチモン、セレン、チタン、タングステン、スズ、スズ、亜鉛、インジウム、ジルコニア等が使用でき、金属酸化物の具体例としては、酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チタン、酸化タングステン、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ(ATO(アンチモンをドープした酸化スズ))、リンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウム等、屈折率の高い金属酸化物があげられる。これらの中でも、アンチ蒙ドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウム等が好ましく、特にアンチ蒙ドープ酸化スズが好ましい。

【0018】

前記無機フィラーは、その平均粒径が0.1μm以下の微粒子であることが好ましく、より好ましくは80nm以下であり、さらに好ましくは60nm以下であり、特に好ましくは10～30nmである。前記平均粒径0.1μm以下であれば、得られるコーティング層のヘイズ値を抑制し、十分な透明性を得ることができる。なお、無機フィラーは、均一な大きさのものを使用してもよいし、異なる大きさのものを混合して使用してもよい。このようなフィラーを含有することから、形成されるコーティング層の表面が粗面化し、反射防止機能を発揮出来るのである。

【0019】

前記無機フィラーの平均粒径は、特に制限されないが、例えば、レーザー回析・散乱式粒度分布装置(商品名LA-920:日本分光株式会社製)によって測定することができる。

【0020】

本発明のコーティング用塗料を調製する際の前記無機フィラーの形態は、特に制限されず、粉末状であってもよいが、分散性に優れることからゾル状であることが好ましい。このような分散性の高いゾルは、前記無機フィラーを、例えば、水、アルコール、エステル、炭化水素等の分散媒に分散させることによって得ることが出来る。このようにゾル形態の場合、アンチ蒙ドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウム等の金属酸化物を主成分とすることが好ましく、特に、塗料中の安定性およびゾルの再現性に優れることからアンチ蒙ドープ酸化スズが好ましい。

【0021】

本発明のコーティング用塗料における固体分含有量は、例えば、熱硬化型樹脂、無機フィラーおよび混合溶剤の合計に対して、0.5～5重量%であることが好ましく、より好ましくは1～2重量%である。

【0022】

本発明のコーティング用塗料は、熱硬化型樹脂、無機フィラーおよび混合溶剤の以外に、必要に応じてさらに各種添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、安定剤等があげられる。

【0023】

本発明のコーティング用塗料は、少なくとも前述のような熱硬化型樹脂、無機フィラーおよび混合溶剤を混合することによって調製できる。これらの各成分の混合順序は特に制

限されないが、例えば、熱硬化樹脂および無機フィラーを混合溶剤に分散させればよい。このような本発明のコーティング用塗料は、後述するような各種透明フィルムに有用であるが、材質の面から、中でもTAC系フィルム、特にケン化処理されていないTAC系フィルムのコーティングに有用である。フィルムのケン化処理は、例えば、前記フィルムの濡れ性を向上させて他のフィルムとの密着性をあげるために利用されるが、本発明のコーティング塗料を使用すれば、ケン化処理を行っていないフィルム、特に未ケン化TACフィルムに対しても、優れた密着性を示すからである。また、用途の面からは、偏光板の保護フィルムとなる透明フィルムに対しても有用である。

【0024】

次に、本発明のコーティング用塗料を用いた、本発明の光学フィルム、すなわち透明フィルムとコーティング層とを含む光学フィルムの製造方法について一例をあげて説明する。なお、本発明の製造方法は、本発明のコーティング用塗料を使用して、熱硬化型樹脂を加熱により硬化させる以外は、以下の方法には限定されない。

【0025】

まず、前述のように、本発明のコーティング用塗料を透明フィルム表面に塗布して塗工膜を形成する。なお、コーティング用塗料は、透明フィルムの一方のみに塗工してもよいし、両面に塗工してもよい。

【0026】

なお、コーティング用塗料の塗工後、後述する硬化処理（加熱処理）に先立って、前記塗工膜に乾燥処理を施してもよい。この乾燥処理は、通常、自然乾燥でもよいし、後述する加熱処理とは別に乾燥のための加熱処理を施してもよい。この場合の処理時間は、例えば、30秒以下程度であり、処理温度は、例えば、室温または30～90℃程度である。

【0027】

前記透明フィルムとしては、例えば、TAC系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、アクリル系フィルム等があげられるが、本発明のコーティング用塗料は、TAC系フィルム、特にケン化処理されていないTACフィルムに有用である。前記透明フィルムの大きさは、用途に応じて適宜決定できるが、その厚みは、通常、10～100μmであり、好ましくは40～80μmである。

【0028】

コーティング用塗料の塗工方法は、特に制限されず、例えば、スピンドルコート法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法、ドクターブレード法、グラビアロールコート法、ダイコート法等があげられる。なお、前記コーティング塗料の塗工量は、例えば、最終的に形成されるコーティング層の所望の厚み等に応じて適宜決定できる。

【0029】

前記塗工膜の厚みは、通常、最終的に形成されるコーティング層の所望の厚み等に応じて適宜決定できるが、例えば、前記塗工膜に乾燥処理を施した場合、乾燥後の厚みが、50nm～500nmの範囲であることが好ましく、より好ましくは70～100nmである。前記厚みが50nm以上であれば、例えば、無機フィラーとして導電性材料を使用した場合に、十分な導電特性を発揮できる。一方、500nm以下であれば、乾燥に時間がかかることなく、また、コーティング用塗料に含まれる混合溶剤によって透明フィルムが必要以上に溶け出して、光学フィルムが白化することも十分に防止できる。

【0030】

つぎに、前記透明フィルム上の塗工膜に加熱処理を施す。この加熱処理によって、前記塗工膜に含まれる熱硬化型樹脂が硬化し、前記透明フィルム上にコーティング層が形成される。

【0031】

加熱処理の条件は、例えば、熱硬化型樹脂の種類、塗工膜の膜厚等に応じて適宜決定できるが、通常、50～200℃で0.5～10分間処理すればよく、好ましくは100～160℃で1～5分間、より好ましくは110～140℃で2～3分間である。

【0032】

このようにして透明フィルム上にコーティング層が形成された光学フィルムを製造できる。得られた本発明の光学フィルムは、透明フィルムとコーティング層との密着性に優れる、前述のような剥離の問題がないことから、例えば、温度変化や湿度変化が生じる環境下での使用に適しており、車載用画像表示装置等の光学フィルムとして使用しても十分な信頼性を有するものである。また、本発明の光学フィルムは、外観上、白化が見られず、光学用途に非常に適したものである。

【0033】

本発明の光学フィルムは、そのヘイズ値が、例えば、1以下であり、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.4以下であり、より透明性に優れている。

【0034】

前記光学フィルムのヘイズ値は、特に制限されないが、例えば、ヘイズメータ（商品名HM-150型；株式会社村上色彩技術研究所製）によって測定することができる。

【0035】

本発明の光学フィルムにおける前記コーティング層の厚みは、例えば、50nm～500nmであり、好ましくは70～100nmであり、好ましくは80～90nmである。

【0036】

なお、本発明の製造方法においては、透明フィルム上に形成されたコーティング層の表面に、さらに他の層を形成してもよい。例えば、前記コーティング層上に、さらにハードコート層を形成して、3層構造の光学フィルムとしてもよいし、前記コーティング層上に、相対的に高い屈折率を示すハードコート層を形成してから、前記ハードコート層の表面上に、相対的に低い屈折率を示すコート層を形成し、4層構造の光学フィルムとしてもよい。また、このようなコート層以外にも、例えば、後述するような従来公知の各種光学層をさらに配置してもよい。

【0037】

前述のように、透明フィルム上に形成されたコーティング層の表面に、さらに、相対的に高い屈折率を示すハードコート層を介して、相対的に低い屈折率を示すコート層が積層された本発明の光学フィルムは、反射防止フィルムとして好ましく、例えば、太陽光や蛍光灯等の外部光の画像表示装置への映り込みを十分に防止できるため、優れた反射特性を有する。

【0038】

前記ハードコート層の形成は、特に制限されず、従来公知の方法、例えば、樹脂を含む塗工液、または、樹脂と超微粒子（例えば、粒径100nm以下）とを分散させた塗工液を塗工し、形成された塗工膜を乾燥する方法等が採用できる。また、前記塗工膜に、必要に応じて紫外線を照射し、硬化させてもよい。また、相対的に高い屈折率を示すハードコート層と、相対的に低い屈折率を示すコート層とを形成する際には、例えば、塗工液における超微粒子の含有量や、超微粒子の種類、樹脂の種類等を適宜設定することによって、屈折率を制御できる。

【0039】

相対的に高い屈折率を示すハードコート層は、その厚みが、例えば、1～30μmであり、好ましくは1～20μm、より好ましくは1～10μmであり、一方、相対的に低い屈折率を示すコート層は、その厚みが、例えば、0.05～0.5μmの範囲であり、好ましくは0.1～0.3μmである。

【0040】

相対的に高い屈折率を示すハードコート層は、その屈折率が、1.50～1.80であることが好ましい。そして、前記ハードコート層の形成に使用する樹脂としては、特に制限されないが、中でも、層を形成するための加工処理が効率良く行えることから、紫外線硬化型樹脂が好ましい。

【0041】

前記紫外線硬化型樹脂としては、例えば、紫外線硬化型のウレタン系樹脂、アクリル系

樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、スルホン系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂等が使用できる。また、例えば、質量平均分子量1000～5000程度のオリゴマーやポリマーに、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル等の紫外線重合開始剤や重合禁止剤等を配合して、紫外線照射による硬化処理を施すことによって形成した樹脂層を使用することもできる。なお、これらの樹脂は、一種類でもよいし、二種類以上を混合したブレンド樹脂であってもよい。

【0042】

前記超微粒子の材料としては、例えば、前述のような金属や金属酸化物、ガラス、シリカ等の無機材料、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、メラニン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ベンゾグアナミン、メラニン・ベンゾグアナミン縮合物、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物等の有機材料等があげられ、その平均粒径は、例えば、5～100nmの範囲である。

【0043】

また、このような超微粒子の他にも、帯電防止の点から、例えば、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモン等の導電性無機系超微粒子等を使用してもよく、前記超微粒子と導電性無機系超微粒子とを併用してもよい。前記導電性無機系超微粒子の平均粒径は、例えば、前述の超微粒子と同様である。なお、前述の超微粒子および導電性無機系超微粒子は、均一な大きさのものを使用してもよいし、異なる大きさのものを混合して使用してもよい。

【0044】

前記相対的に高い屈折率を示すハードコート層は、例えば、さらに、防眩処理を施すことによって、防眩層として使用することもできる。特に本発明の光学フィルムが反射防止フィルムである場合には、表面反射光の低減効果とともに、防眩効果をも付与できるため特に好ましい。防眩処理を施した場合、前記相対的に高い屈折率を示すハードコート層の表面における中心線平均粗さは、0.01～0.1μmであることが好ましい。なお、前記表面の中心線平均粗さは、例えば、JIS B 0601に基づいて測定することができる。

【0045】

前記防眩処理は、例えば、サンドブラスト、エンボスロール、化学エッティング等による粗面化処理、金型による転写方式、ハードコート層の形成材料に微粒子を分散させることによって形成する層の表面に微細凹凸構造を付与する方法等によって行うことができる。形成する層の表面に微細凹凸構造を付与する場合、例えば、微粒子を含有させた紫外線硬化型樹脂を使用して、層を形成することが好ましい。前記微粒子としては、前述の超微粒子および導電性無機系微粒子等が使用でき、この他にも、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリウレタン、ポリスチレン、メラミン樹脂等のポリマーからなる架橋または未架橋の有機系粒子等があげられる。前記微粒子の平均粒径は、例えば、0.5～5μm、好ましくは1～4μmである。

【0046】

一方、相対的に低い屈折率を示すコート層は、例えば、その屈折率が、1.35～1.45の範囲であることが好ましい。このようなコート層の形成に使用する樹脂としては、特に制限されないが、例えば、トリアセチルセルロース等のアセテート系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂等があげられる。この他にも、例えば、紫外線硬化型のアクリル系樹脂、樹脂中にコロイダルシリカ等の無機微粒子を分散させたハイブリッド系材料、テトラエトキシランやメチルトリメトキシラン等の金属アルコキシドを用いたゾルゲル系材料等があげられる。それぞれの材料は、表面防汚染性を付与するために、例えば、フッ素基含

有成分を含んでいてもよい。また、これらの中でも、耐擦傷性の点から無機成分含有量が多いもののほうが優れる傾向にあるため、ゾルーゲル系材料が好ましい。

【0047】

本発明の光学フィルムは、例えば、偏光板における保護フィルムとしても使用できる。また、光学フィルムが前述のように反射防止フィルムである場合には、偏光子（偏光フィルム）を保護し、且つ、反射防止の機能も奏することからも、極めて有用である。

【0048】

つぎに、本発明の偏光板は、偏光フィルムと保護フィルムとを含み、前記偏光フィルムの少なくとも一方の表面上に本発明の光学フィルムが配置された偏光板である。本発明の偏光板は、前記保護フィルムが前記本発明の光学フィルムであること以外は、その構成、構造等は何ら限定されず、さらに他の光学層を含んでもよい。保護フィルムは、偏光フィルムのいずれか一方の表面のみに配置されてもよいし、両面に配置されてもよい。また、両面に配置する場合には、両方が本発明の光学フィルムであってもよいし、一方のみが本発明の光学フィルムであってもよい。

【0049】

前記偏光フィルムとしては、特に制限されず、例えば、従来公知の方法により、各種フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて染色し、架橋、延伸、乾燥することによって調製したもの等が使用できる。この中でも、自然光を入射させると直線偏光を透過するフィルムが好ましく、光透過率や偏光度に優れるものが好ましい。前記二色性物質を吸着させる各種フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）系フィルム、部分ホルマール化PVA系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム、セルロース系フィルム等の親水性高分子フィルム等があげられ、これらの他にも、例えば、PVAの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエン配向フィルム等も使用できる。これらの中でも、好ましくはPVA系フィルムである。また、前記偏光フィルムの厚みは、通常、1～80μmの範囲であるが、これには限定されない。

【0050】

前記光学層としては、例えば、反射板、半透過反射板、位相差板（例えば、波長板、補償板、視覚補償板等）、輝度向上フィルム等、画像表示装置に使用される従来公知の各種光学層があげられる。これらの光学層は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよく、また、一層でもよいし、二層以上を積層してもよい。なお、本発明の偏光板において、本発明の光学フィルム、偏光フィルム、他の光学層等の構成物同士の積層方法は特に制限されず、従来公知の接着剤や粘着剤を用いて行うことができる。

【0051】

本発明の光学フィルムならびに偏光板は、樹脂シートは、各種の用途に用いることができる、例えば、液晶セル基板、ELディスプレイ用基板等の画像表示装置用基板や、太陽電池用基板としても好ましく用いることができる。このように各種基板として使用する場合、例えば、従来から使用されているガラス基板等の透明基板と同様にして使用すればよい。

【0052】

本発明の光学フィルムや偏光板は、液晶表示装置、ELディスプレイ、PDP、FED等の各種画像表示装置に使用できるが、本発明の画像表示装置、前記本発明の偏光板および光学フィルムの少なくとも一方を備える以外は、その構成、構造等は何ら制限されない。

【実施例1】

【0053】

以下、実施例および比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、超微粒子の粒径ならびに屈折率は、以下の方法で測定した。

【0054】

(粒径の測定方法)

超微粒子の平均粒径は、レーザー回折・散乱式粒度分布装置（商品名LA-920：日本分光株式会社製）によって測定した。

【0055】

(屈折率の測定方法)

屈折率は、自動波長走査型エリプソメーター（商品名M-220：日本分光株式会社製）によって測定した。

【0056】

(実施例1)

熱硬化型樹脂（テトラアルコキシシラン：100重量部）および無機フィラー（ATO超微粒子：900重量部）を、混合溶剤（シクロヘキサン33重量%、エタノール38重量%、メタノール8重量%、MEK4重量%、PGM17重量%）に分散させて、固形分濃度1.29重量%のコーティング層形成用塗料を調製した。前記超微粒子は、粒径10～60nmのものを使用した。

【0057】

厚み80μmの未ケン化TACフィルム表面に、前記塗料をワイヤーバー（商品名ワイヤーバー#10 SA-203；バーコータースター産業株式会社製）で塗工して塗工膜を形成した。前記塗工膜を30秒間風乾した後、さらに、前記塗工膜を130℃の条件下で2分間加熱処理して、熱硬化樹脂を熱硬化させ、前記未ケン化TACフィルム表面に膜厚80～90nmのコーティング層を形成した。

【0058】

続いて、前記コーティング層の表面に、さらにハードコート層を形成した。まず、紫外線硬化型樹脂（アクリル系樹脂；20重量部）およびZrO₂微粒子（80重量部）を、混合溶剤（MEK30重量%、キシレン70重量%）に分散させ、固形分濃度40重量%のハードコート層形成用塗料を調製した。前記ZrO₂微粒子は、粒径0.01～0.1nmのものを使用した。そして、前記コーティング層の表面に、前記ハードコート層形成用塗料を塗工して塗工膜を形成した。前記塗工膜を30秒間風乾して塗工膜の膜厚を2.2μmとし、さらに、120℃で30分間加熱乾燥し、紫外線を照射して、前記紫外線硬化樹脂を硬化させて、前記コーティング層の上にハードコート層を形成した。このようにTACフィルムとコーティング層とハードコート層の積層体である反射防止用の光学フィルムを作成した。

【0059】

(実施例2)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.35重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを30重量%、エタノールを39重量%、メタノールを9重量%、MEOKを4重量%、PGMを17重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを作成した。

【0060】

(実施例3)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.67重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0061】

(実施例4)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.74重量%とした以外は、実施例2と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0062】

(比較例1)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.03重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを47重量%、エタノールを30重量%、メタノールを7重量%、MEOKを3重量%、PGMを13重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の

光学フィルムを形成した。

【0063】

(比較例2)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.11重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを43重量%、エタノールを32重量%、メタノールを7重量%、MEOKを4重量%、PGMを14重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0064】

(比較例3)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.19重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを38重量%、エタノールを35重量%、メタノールを8重量%、MEOKを4重量%、PGMを15重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0065】

(比較例4)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.55重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを20重量%、エタノールを45重量%、メタノールを10重量%、MEOKを5重量%、PGMを20重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0066】

(比較例5)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.33重量%とした以外は、比較例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0067】

(比較例6)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.43重量%とした以外は、比較例2と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0068】

(比較例7)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.54重量%とした以外は、比較例3と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0069】

(比較例8)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を2重量%とした以外は、比較例4と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0070】

(比較例9)

コーティング層形成用の塗料における固形分濃度を1.19重量%、混合溶剤におけるシクロヘキサンを15重量%、エタノールを35重量%、メタノールを8重量%、MEOKを4重量%、PGMを15重量%、酢酸n-ブチルを23重量%とした以外は、実施例1と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0071】

(比較例10)

前記混合溶剤における酢酸n-ブチルに替えて、エチルセロソルブとした以外は、比較例9と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0072】

(比較例11)

前記混合溶剤における酢酸n-ブチルに替えて、MIBKとした以外は、比較例9と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0073】

(比較例12)

前記混合溶剤における酢酸n-ブチルに替えて、シクロペンタノンとした以外は、比較例9と同様にして反射防止用の光学フィルムを形成した。

【0074】

以上のようにして得られた実施例1～4および比較例1～12の光学フィルムについて、各光学フィルムにおけるTACフィルムとコーティング層との密着性、ならびにコーティング層形成によるTACフィルムの白化を以下に示す方法により評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0075】

(密着性試験)

前記各光学フィルムにおけるTACフィルムとコーティング層との密着性は、JIS K 5400の規定に基づいて基盤目剥離試験を行った。剥離用テープとしては、日東電工(株)製セロハンテープ(商品名N.29；幅24mm)を使用した。その結果を、「剥離数／100」で表し、以下の基準で評価した。なお、密着性試験は、未処理の光学フィルム、40°C×92%RHで所定時間(2時間、12時間、96時間)加湿処理した後、光学フィルム、80°C×90%RHで所定時間(2時間、12時間、96時間)加湿処理した後の状態の加湿処理後に評価を行っている。

【0076】

(評価基準)

剥離数／100	評価
0／100	○
1／100～50／100	△
51／100～100／100	×

【0077】

(白化の評価方法)

各光学フィルムのヘイズ値は、JIS K 7150の規定に基づいて、ヘイズメータ(商品名HM-150型；株式会社村上色彩技術研究所製)を用いて測定した。そして、ヘイズ値が0以上0.4以下であれば○、0.4を超え0.8未満であれば△、0.8以上であれば×と評価した。

【0078】

【表 1】

密着性評価	熱硬化型樹脂濃度 (重量%)	添加物濃度 (重量%)	固形分濃度 (重量%)	未処理			40°C 92%RH			80°C 92%RH			40°C 92%RH			80°C 92%RH			ヘイズ値			評価			
				40°C 92%RH	80°C 92%RH	2hr	40°C 92%RH	80°C 92%RH	12hr																
実施例1	10	33	1.29	○	○	-	-	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	
実施例2	10	30	1.35	○	○	-	-	○	-	△	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
実施例3	10	33	1.67	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
実施例4	10	30	1.74	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例1	10	47	1.03	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例2	10	43	1.11	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例3	10	38	1.19	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例4	10	20	1.55	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例5	10	47	1.33	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例6	10	43	1.43	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例7	10	38	1.54	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例8	10	20	2.00	×	△	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例9	10	15	1.29	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例10	10	15	1.29	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例11	10	15	1.29	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-
比較例12	10	15	1.29	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-

【0079】

前記表1に示すように、混合溶剤におけるシクロヘキサノンの含有量が、25重量%未満または35重量%を超える比較例は、密着性および白化の少なくともいずれかが劣る結果となった。これに対して、実施例は、優れた密着性を示し、且つ、白化も生じないことがから外観性に優れるものであった。

【産業上の利用可能性】

[0 0 8 0]

以上のように本発明のコーティング用塗料を用いては、透明フィルム表面に、密着性に優れるコーティング層を形成できる。このため、前記透明フィルムにコーティング層が形成された本発明の光学フィルムは、例えば、温度や湿度の環境が変化し易い条件下において

ても、反射防止フィルムとして各種画像表示装置に有用といえる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 透明フィルムとの密着性に優れるコーティング層を形成するためのコーティング用塗料を提供する。

【解決手段】 热硬化型樹脂、無機フィラー、および、シクロヘキサンを含む混合溶剤を含有し、前記熱硬化型樹脂の含有量が、前記熱硬化型樹脂および無機フィラーの合計に対する5～20重量%、シクロヘキサンの含有量が、前記混合溶剤全体の25～35重量%である塗料を調製する。この塗料を透明フィルムに塗工して、形成された塗工膜に加熱処理を施せば、透明フィルム上に密着性に優れるコーティング層を形成できる。このようにして得られた透明フィルムとコーティング層との積層体は、反射防止フィルムとして使用できる。

【選択図】 なし

特願 2004-030891

出願人履歴情報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名

日東電工株式会社